

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11158422 A

(43) Date of publication of application: 15.06.99

(51) Int. Cl. C09D 11/00
B41M 5/00
C09B 26/02
C09B 57/00

(21) Application number: 09324877

(71) Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22) Date of filing: 28.11.97

(72) Inventor: ARAI KAZUMI
KAMIO TAKAYOSHI

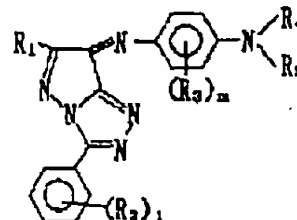
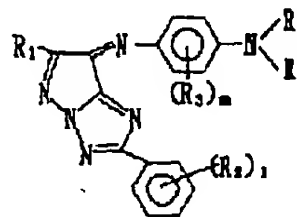
(54) INK JET INK AND METHOD OF RECORDING
THEREWITH

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an ink jet ink which can give an ink jet image excellent in hue, light fastness, water resistance, etc., by including a specified water-soluble colorant.

SOLUTION: A water-soluble colorant of formula I or II (wherein R_1 to R_3 are each H, a halogen, an alkyl, a cycloalkyl, an aralkyl, an aryl, a heterocyclic group, an alkoxy, an aryloxy, cyano, an acylamino, sulfonylamino, ureido, an alkoxycarbonylamino, an alkylthio, an arylthio, an alkoxycarbonyl, carbamoyl, sulfamoyl, sulfonyl, an acyl, or amino; l and m are each 0-4; R_4 and R_5 are each H, an alkyl, a cycloalkyl, an aralkyl, or an aryl, provided that they may be combined with each other to form a ring; R_3 and R_4 , or R_3 and R_5 may be combined with each other to form a ring; and at least one of R_1 to R_5 has a water-soluble group) is dissolved in a mixed solvent containing water and a water-soluble organic solvent.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-158422

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月15日

(51) Int.Cl.⁴

識別記号

F I

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

B 4 1 M 5/00

B 4 1 M 5/00

E

C 0 9 B 26/02

C 0 9 B 26/02

A

57/00

57/00

Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号

特願平9-324877

(22) 出願日

平成9年(1997)11月26日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 新居 一巳

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 神尾 隆義

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 インクジェット用インク及び記録方法

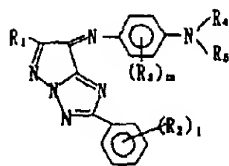
(57) 【要約】

【課題】良好なマゼンタ色相を有し、堅牢性の高い画像を形成するのに適したインクジェットインクを提供する。

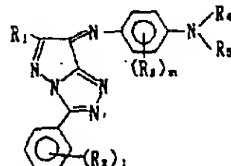
【解決手段】下記一般式 (I) または一般式 (II) で表される水溶性色素を含むことを特徴とするインクジェット用インク及びそれを用いたインクジェット記録方法。

【化1】

一般式 (I)



一般式 (II)



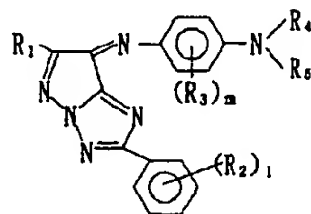
式中、 R_1 、 R_2 および R_3 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基等を表わす。 1 および m は $0 \sim 4$ の整数を表し、 1 または m が $2 \sim 4$ の場合には R_2 または R_3 は同じでも異なってもよい。 R_4 および R_5 は水素原子、アルキル基等を表わし、 R_4 と R_5 はまた、 R_3 と R_4 あるいは R_3 と R_5 が環を形成してもよい。また、

$R_1 \sim R_6$ の少なくとも 1 つに水溶性基を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)または一般式(II)で表される水溶性色素を含むことを特徴とするインクジェット用インク。

一般式(I)



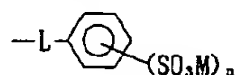
式中、 R_1 、 R_2 および R_3 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環式基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アミノ基を表す。 1 および m は $0 \sim 4$ の整数を表し、 1 または m が $2 \sim 4$ の場合には R_2 または R_3 はそれぞれ同じでも異なってもよい。 R_4 および R_5 は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基を表し、 R_4 、 R_5 は互いに結合して環を形成してもよく、また、 R_3 と R_4 あるいは R_3 と R_5 が結合して環を形成してもよい。また、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 の少なくとも 1 つに水溶性基を有する。

【請求項2】 請求項1の一般式(I)または(II)で表される水溶性色素で少なくとも 1 つの R_2 を有し、その R_2 が少なくとも 1 つの水溶性基で置換されていることを特徴とするインクジェット用インク。

【請求項3】 請求項1の一般式(I)または一般式(II)で表される水溶性色素で少なくとも 1 つの R_2 を有し、その R_2 が下記一般式(III)で表されることを特徴とするインクジェット用インク。

【化2】

一般式(III)



式中、 L は 2 価の有機基を表し、 M は水素原子または対カチオン基を表し、 n は 1 または 2 を表す。

【請求項4】 インクを液滴状に噴射して受像材料上に画像を記録するインクジェット記録方法において、該インクが、請求項1記載のインクであることを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

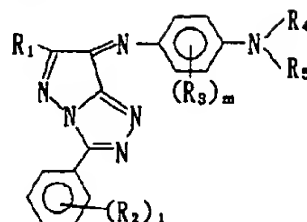
【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、インクジェット記録方法に関し、特に優れた色相を有し、光、熱、空気、

水、薬品などに対する堅牢性が高い画像を形成するためのインクジェット用インク、およびそれを用いたインクジェット記録方法に関するものである。

【化1】

一般式(II)



水、薬品などに対する堅牢性が高い画像を形成するためのインクジェット用インク、およびそれを用いたインクジェット記録方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録方式は、材料費が安価であること、高速記録が可能なこと、記録時の騒音が少ないこと、カラー記録が容易であることなどから急速に普及し、さらに発展しつつある記録方法である。インクジェット記録方式には、ピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式等があり、またインクジェット用インクとしては、水性インク、油性インク、固体(溶解型)インクが用いられる。

【0003】 特開平3-231975号及び同9-111163号公報には色相と光堅牢性の両立を目的とした色素が示されているが、特に光堅牢性に関してはさらに改良が望まれていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 インクジェット用インクに用いられる色素は、溶剤に対する溶解性が高いこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、空気、水、薬品などに対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く、滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、安価に入手できることなどの要件を兼ね備えていることが必要である。しかしながら、これらの要件を高いレベルで満たす色素を選択することは極めて困難である。特に良好なマゼンタ色相を有し、光堅牢性に優れた色素が強く望まれている。従って、本発明の目的は従来の前記欠点を解決することにある、特に良好なマゼンタ色相を有し、堅牢性の高い画像を形成するのに適したインクジェットインク、およびインクジェット記録方法を得ることにある。

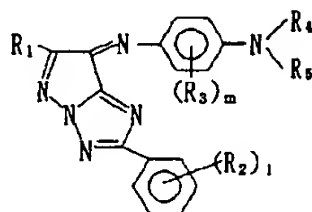
【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、鋭意研究を重ねた結果、下記一般式(I)または一般式(II)で表される色素を含むインクジェット用インクにより前述の目的を効果的に達成し、先行技術の欠点を改良できる

ことを見出した。本発明は以下の通りである。

【0006】下記一般式(I)または一般式(II)で表される色素を含むことを特徴とするインクジェット用イ

一般式(I)



【0008】式中、 R_1 、 R_2 および R_3 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環式基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アミノ基を表す。1 および m は 0～4 の整数を表し、1 または m が 2～4 の場合には R_2 または R_3 はそれぞれ同じでも異なってもよい。 R_4 および R_5 は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基を表し、 R_4 、 R_5 は互いに結合して環を形成してもよく、また、 R_3 と R_4 あるいは R_3 と R_5 が結合して環を形成してもよい。また、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 の少なくとも 1 つに水溶性基を有する。

【0009】

【発明の実施の形態】以下に一般式(I)または一般式(II)について詳細に説明する。 R_1 、 R_2 および R_3 は水素原子、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子)、アルキル基(炭素数 1～20 のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、ヒドロキシエチル、メトキシエチル基、シアノエチル基、トリフルオロメチル基、3-スルホプロピル基、4-スルホブチル基等)、シクロアルキル基(例えばシクロヘキシル基、シクロペンチル基等)、アラルキル基(例えばベンジル基、2-フェネチル基等)、アリール基(例えばフェニル基、p-トリル基、p-メトキシフェニル基、o-クロロフェニル基、m-(3-スルホプロピルアミノ)フェニル基等)、ヘテロ環式基(例えば 2-ピリジル基、2-チエニル基、2-フリル基等)。

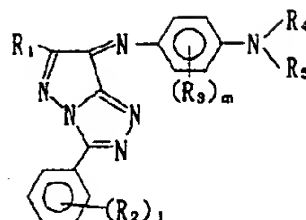
【0010】アルコキシ基(炭素数 1～20 のアルコキシ基、例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、3-カルボキシプロポキシ基等)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ基、p-メトキシフェニル基、o-メトキシフェノキシ基等)、シアノ基、アシルアミノ基(例えばアセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイ

ルク。

【0007】

【化3】

一般式(II)



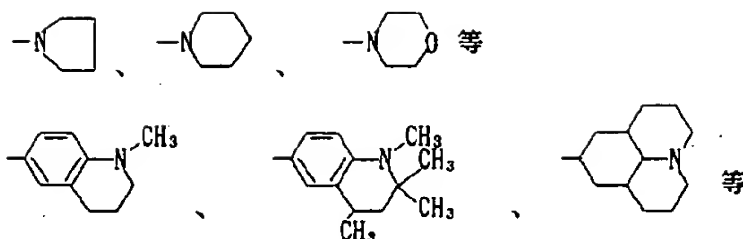
ルアミノ基、3, 5-ジスルホベンゾイルアミノ基等)、スルホニルアミノ基(例えばメタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基、3-カルボキシベンゼンスルホニルアミノ基等)、ウレイド基(例えば 3-メチルウレイド基、3, 3-ジメチルウレイド基、3-フェニルウレイド基等)。

【0011】アルコキシカルボニルアミノ基(例えばエトキシカルボニルアミノ基等)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ基、エチルチオ基等)、アリールチオ基(例えばフェニルチオ基、p-トリルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基)等、カルバモイル基(例えばメチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基等)、スルファモイル基(例えばジメチルスルファモイル基、ジ-(2-ヒドロキシエチル)スルファモイル基等)、スルホニル基(例えばメタンスルホニル基、フェニルスルホニル基等)、アシル基(アセチル基、ベンゾイル基等)、アミノ基(例えばメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等)を表す。また、 R_1 、 R_2 、 R_3 はさらに置換されていてもよい。1 及び m は 0～4 の整数を表し、1 または m が 2～4 の場合には R_2 または R_3 はそれぞれ同じでも異なってもよい。

【0012】 R_4 および R_5 は水素原子、アルキル基(炭素数 1～12 のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、1-ブチル基、ヒドロキシエチル基、メトキシエチル基、シアノエチル基、アセチルオキシエチル基、メタンスルホンアミドエチル基、3-スルホプロピル基、4-スルホブチル基、2-カルボキシエチル基等)、シクロアルキル基(例えばシクロヘキシル基、シクロペンチル基等)、アラルキル基(例えばベンジル基、4-スルホベンジル基、2-フェネチル基等)、アリール基(例えばフェニル基、p-トリル基等)を表す。 R_4 と R_5 は互いに結合して環を形成してもよく、また、 R_3 と R_4 あるいは R_3 と R_5 が結合して環を形成してもよい。各々の好ましい例としては以下のものがあげられる。

【0013】

【化4】



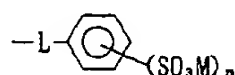
【0014】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 の少なくとも1つに水溶性基を有し、その水溶性基は、例えばスルホン酸基、カルボキシル基、4級アンモニウム基等のイオン性親水性基が挙げられる。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 は R_1 、 R_2 、 R_3 で示した置換基またはヒドロキシ基、ニトロ基でさらに置換されていてもよい。また、一般式(I)または一般式(II)で表される水溶性色素で少なくとも1つの R_2 を有し、その R_2 が少なくとも1つの水溶性基で置換されていることが好ましい。特に1つ以上のスルホ基を有するのが好ましい。

【0015】これらの中で特に好ましいものは R_1 ではアルキル基、アリール基、アルコキシ基であり、 R_2 は下記一般式(III)で表されることが好ましい。

【0016】

【化5】

一般式(III)



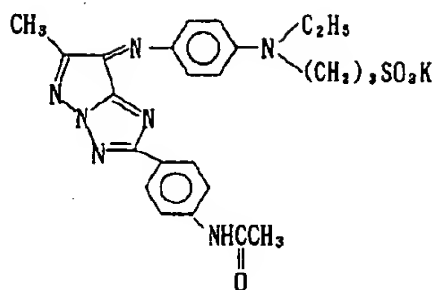
【0017】式中、Lは2価の有機基を表し、Mは水素原子または対カチオン基を表し、nは1または2を表す。Lは好ましくは $-\text{CONR}_6-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}_6-$ 、 $-\text{NR}_6\text{CONR}_7-$ 、 $-\text{OCONHR}_6-$ を表す。但し R_6 および R_7 は R_4 および R_5 と同義である。 R_3 では水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、シアノ基等である。 R_4 および R_5 はアルキル基である。水溶性基としてはスルホン酸基及びその塩が特に好ましい。

【0018】以下に本発明に用いられる一般式(I)または一般式(II)で表される色素の好ましい具体例を示すが、本発明の色素はこれらに限定されるものではない。

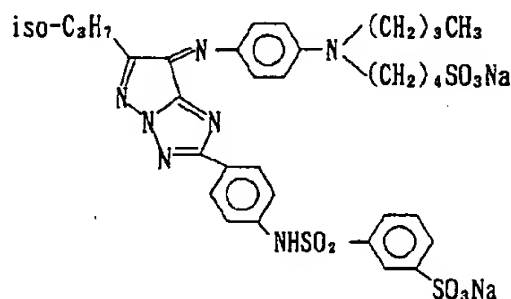
【0019】

【化6】

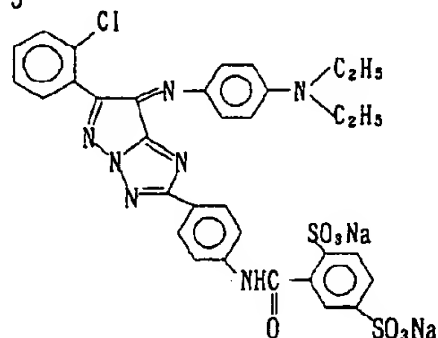
D-1



D-2



D-3



【0020】

【化7】

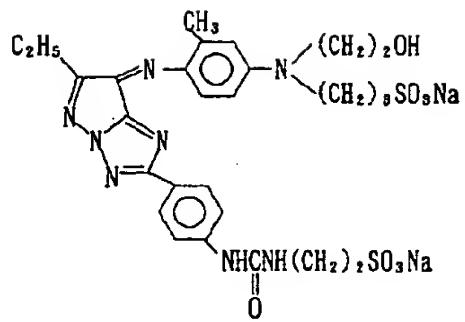
(5)

特開平11-158422

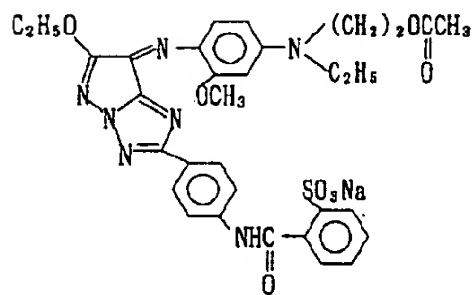
D-4

【0021】

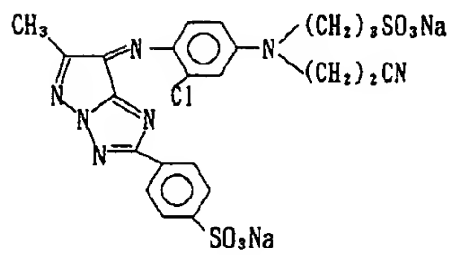
【化8】



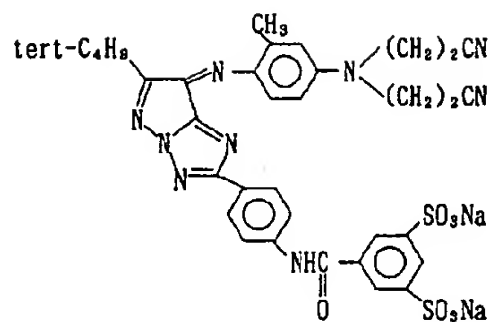
D-5



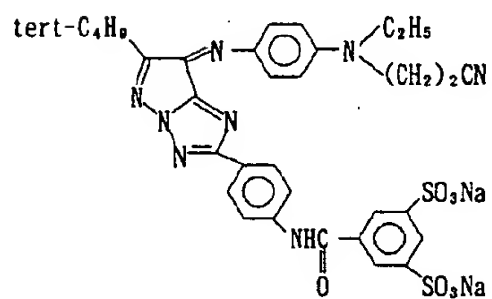
D-6



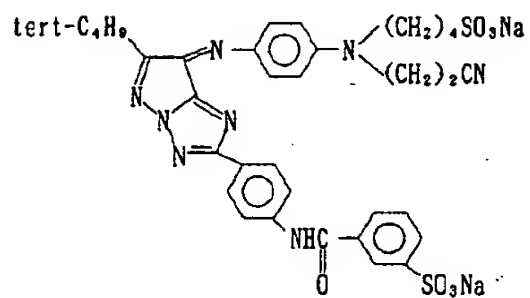
D-7



D-8



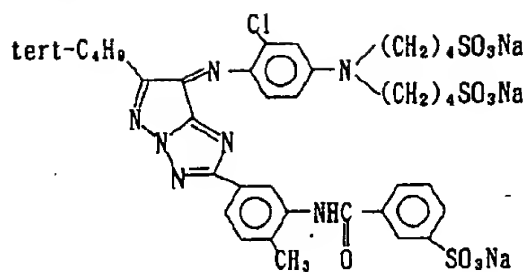
D-9



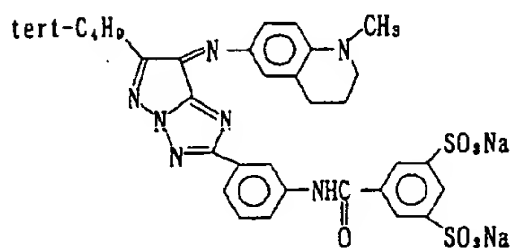
【0022】

【化9】

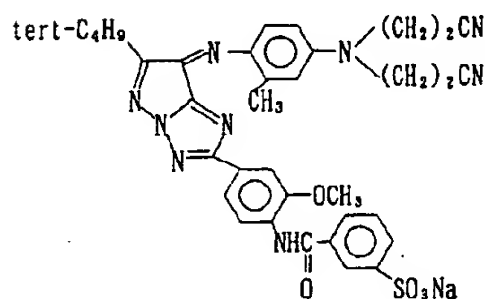
D-10



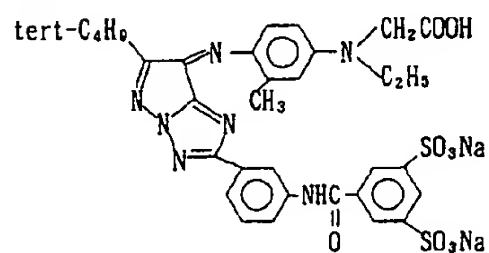
D-11



D-12



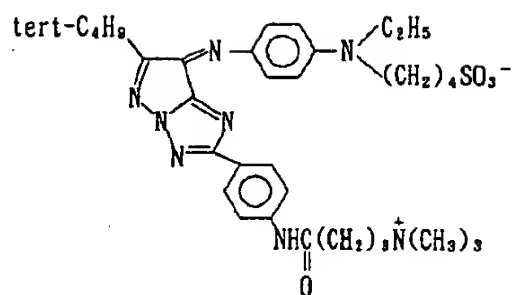
D-13



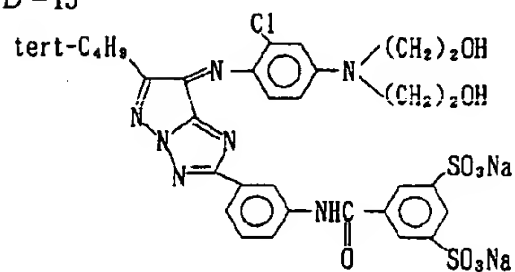
【0023】

【化10】

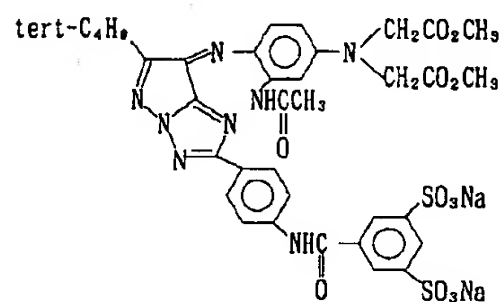
D-14



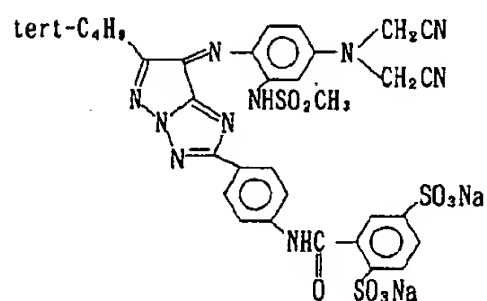
D-15



D-16



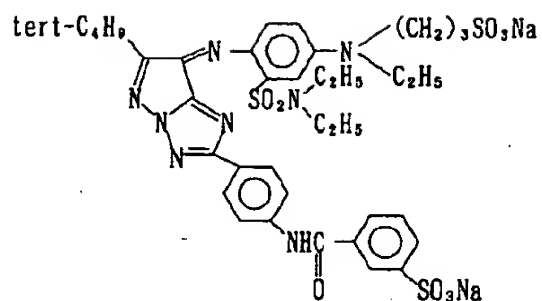
D-17



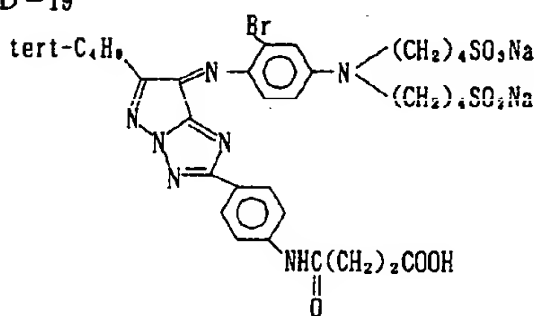
【0024】

【化11】

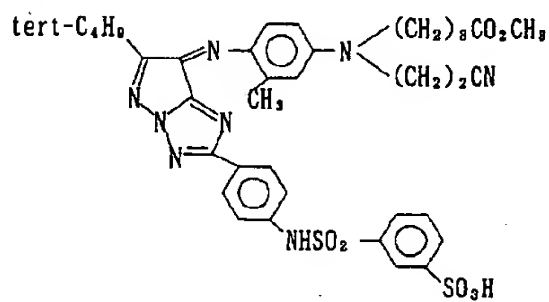
D-18



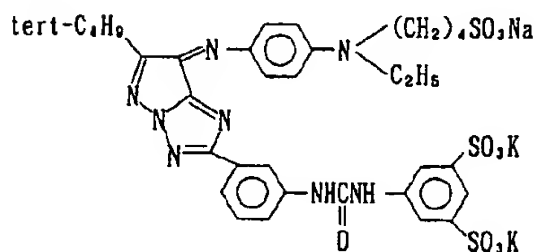
D-19



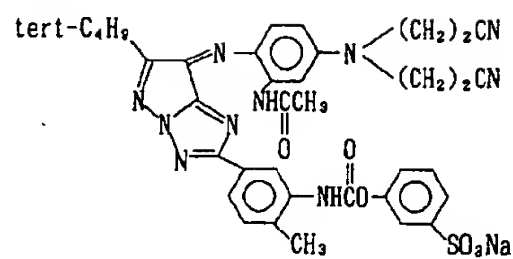
D-20



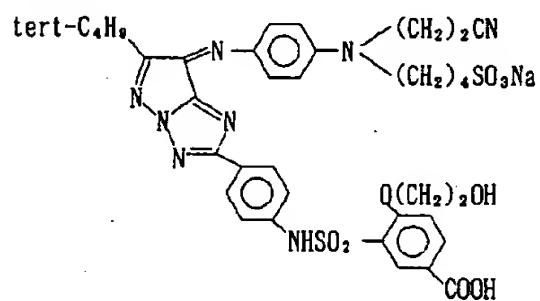
D-21



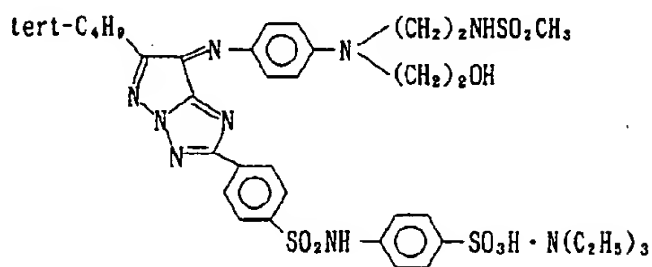
D-22



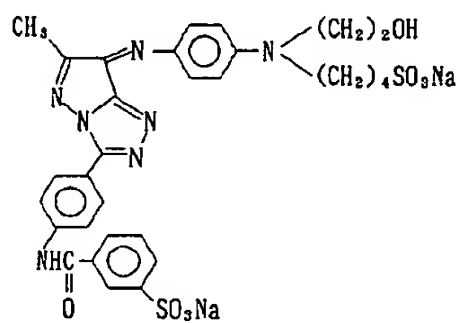
D-23



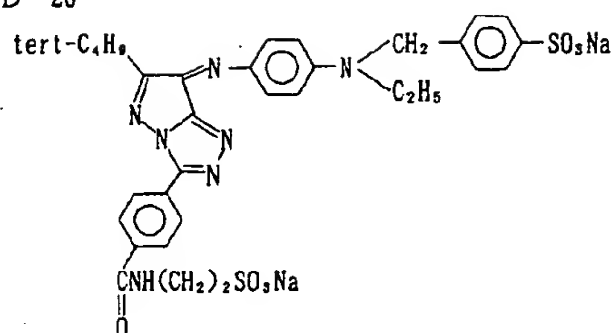
D-24



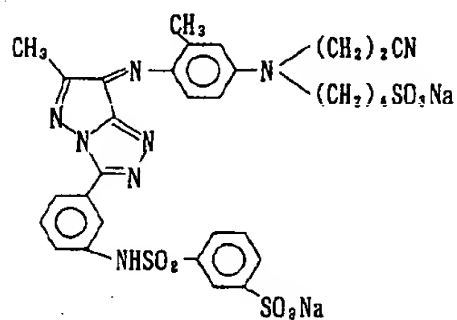
D-25



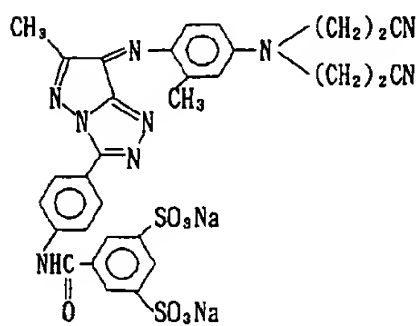
D-26



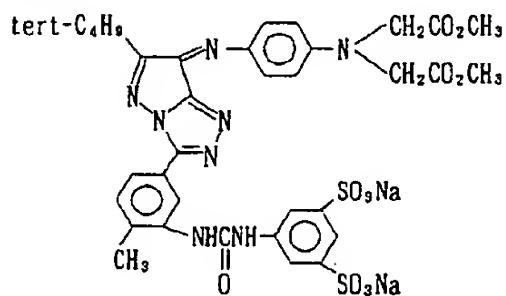
D-27



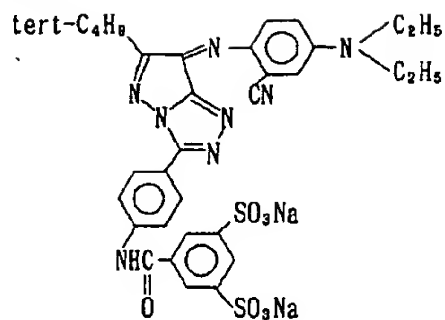
D-28



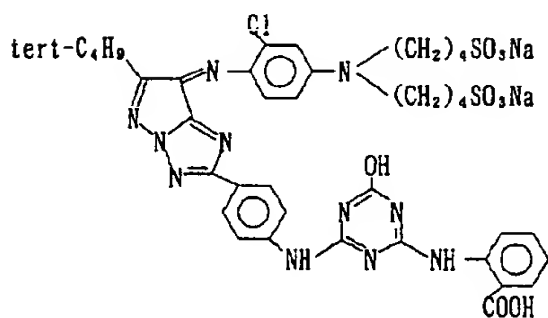
D-29



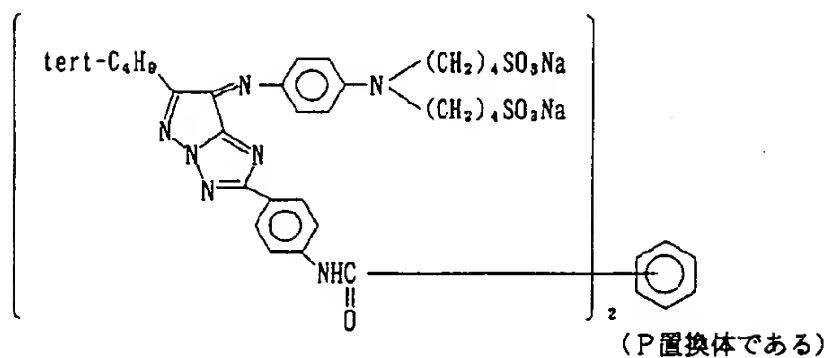
D-30



D-31



D-32



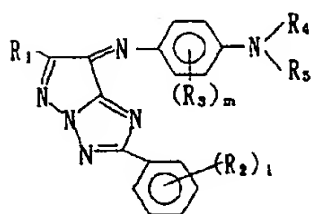
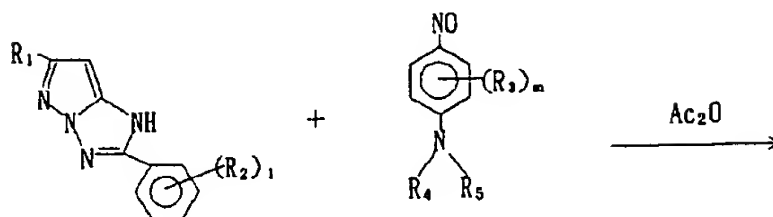
【0028】一般式(I)または一般式(II)で表される色素は下記一般式(IV)で表される縮環ピラゾール誘導体と下記一般式(V)で表されるp-フェニレンジアミン誘導体との酸化カップリング反応または下記一般式

(VI)で表されるニトロソ化合物との反応により得ることができる。

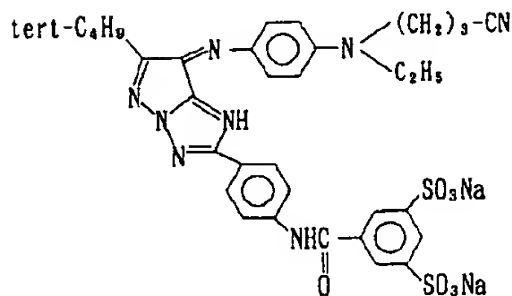
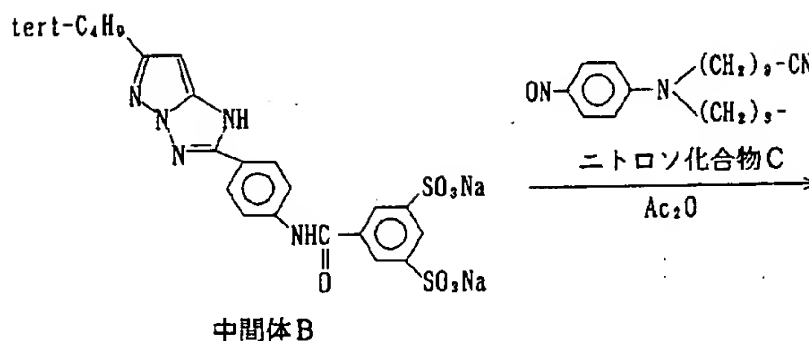
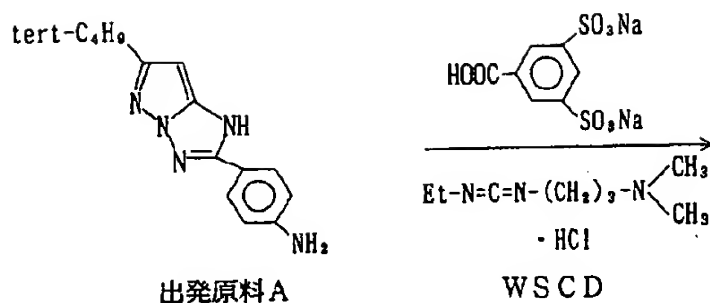
【0029】

【化15】

The reaction scheme shows compound (IV) reacting with an amine derivative to form compound (V). Compound (IV) is a purine derivative with substituents R_1 , X^1 , and a phenyl group $(R_2)_1$. The amine derivative is a benzene ring with an amino group NH_2 , a substituent $(R_2)_m$, and a dimethylamino group $N(R_4)(R_5)$. The reaction is catalyzed by $AgNO_3$ or $(NH_4)_2S_2O_8$.



【0031】
【化16】



(例示化合物D-8)

【0032】出発原料A 19.5 gと5-カルボキシ-1,3,4-ベンゼンジスルホン酸ナトリウム25.0 gを H_2O 250 mlとジメチルアセトアミド250 mlの混合液に溶解したものに、水冷下 20°C でWSCD 26.0 gを添加し、2時間、室温で攪拌反応させた。反応終了後、反応液を食塩水に添加し塩析し、得られた結晶を酢酸エチルで加熱洗浄し、濾取、乾燥し粗結晶51 gを得た。粗結晶を H_2O 200 mlで再結晶し中間体B 39.7 gを得た。中間体B 16.9 gとニトロソ化合物C 8.2 gをメタノール1.5リットルに溶解したものに50 mlの無水酢酸を滴下し、5時間室温で攪拌し反応させた。反応液を濃縮後、食塩水に注ぎ塩析した。得られた結晶をメタノールに溶解し不溶の塩を濾過にて除去後、濃縮し析出し粗結晶22 gを得た。これをメタノール500 mlと H_2O 60 mlの混合液で再結晶し例示化合物D-8を13.8 gを得た。 $\lambda_{\text{max}} = 538 \text{ nm}$ (DMF)。

【0033】インクジェット記録方法には油性のインク

を用いる方法、水性のインクを用いる方法、室温で固体のインクを用いる方法などがあるが、本発明の色素を含有するインクジェット用インクはいずれの記録方法についても適用できる。以下に、本発明のインクに用いられる溶媒およびその使用方法について記す。

【0034】本発明化合物を油性インクとして用いる場合の液媒体は、主として通常の有機溶剤から所望に応じて適宜選択して使用される。具体的には、例えば、エタノール、ペンタノール、ヘプタノール、オクタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、フェニルプロピルアルコール、フルフリルアルコール、アニスアルコールなどのアルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、ジブ

ロビレングリコールモノメチルエーテル、ジプロビレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロビレングリコールジアセテート、などのグリコール誘導体、ベンジルメチルケトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキサノンなどのケトン類、ブチルフェニルエーテル、ベンジルエチルエーテル、ヘキシルエーテルなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸アミル、酢酸ベンジル、酢酸フェニルエチル、酢酸フェノキシエチル、フェニル酢酸エチル、プロピオン酸ベンジル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、ラウリン酸エチル、ラウリン酸ブチル、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジプロピル、ジエチルマロン酸ジエチル、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、グルタル酸ジエチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ(2-メトキシエチル)、セバシン酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジオクチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジオクチル、桂皮酸3-ヘキセニルなどのエステル類、石油エーテル、石油ベンジル、テトラリン、デリカン、1-アミルベンゼン、ジメチルナフタリンなどの炭化水素系溶剤、アセトニトリル、ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、プロピレンカーボネート、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、N、N-ジエチルデカンアミド、などの極性溶媒が挙げられる。これらの溶剤は単独で使用しても良いし、2種以上を混合しても使用しても良い。

【0035】上記の有機溶剤に本発明の色素を溶解させて用いても良いし、適当な分散剤を併用して分散させて用いても良い。このようなインクジェット用インクに使用される有機溶剤の具体的な調整法については、特開昭3-231975号、特表平5-508883号に記載の方法を参照することができる。

【0036】本発明の化合物を水性インクとして用いる場合の液媒体は、主として水と水溶性有機溶剤から所望に応じて適宜選択して使用される。具体的には、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコールなどのアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ペンタジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコールなどの多価アルコール類、エ

チレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテルなどのグリコール誘導体、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ポリエチレンイミン、テトラメチルプロピレンジアミンなどのアミン類、ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトンなどの極性溶媒が挙げられる。これらの溶剤は水と共に2種以上を使用しても良い。

【0037】水と上記の水溶性有機溶剤との混合溶媒に本発明の色素を溶解させて用いても良いし、そのままでは不溶性の色素である場合には種々の分散機（例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ローミル、アジテーターミル、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、超音波ホモナイザー、パールミル、ジェットミル、オングミル等）を用いて微粒子化しても良いし、有機溶媒に色素を溶解後に適当な分散剤や界面活性剤を用いて分散させて用いることができる。このようなインクジェット用インクに使用される水性インクの具体的な調整法については、特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号等に記載の方法を参照することができる。

【0038】本発明の固体インクの液媒体は、室温では固体であり、インクを加熱噴射時には熔融して液状であるような相変化溶媒を使用する。具体的には、例えば、密ロウ、カルナウバワックス、ライスワックス、木ロウ、ホホバ油、鯨ロウ、カンデリラワックス、ラノリン、モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ベトラクタムなどの天然ワックス、ポリエチレンワックス、塩素化炭化水素、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、チグリン酸、2-アセトナフトベヘン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ジヒドロキシステアリン酸

などの有機酸、ドデカノール、テトラデカノール、ヘキサデカノール、エイコサノール、ドコサノール、テトラコサノール、ヘキサコサノール、オクタコサノール、ドデセノール、ミリシルアルコール、テトラセノール、ヘキサデセノール、エイコセノール、ドコセノール、ビネングリコール、ヒノキオール、ブチンジオール、ノナンジオール、イソフタルアルコール、メシセリン、ヘキサンジオール、デカンジオール、テトラデカンジオール、ヘキサデカンジオール、ドコサンジオール、テトラコサンジオール、テレビネオール、フェニルグリセリン、エイコサンジオール、オクタンジオール、フェニルプロピレングリコールなどのアルコール類、ビスフェノールA、 p - α -クミルフェノールなどのフェノール類、上述の有機酸のグリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール等の有機酸エステル、ステアリン酸コレステロール、パルミチン酸コレステロール、ミリスチン酸コレステロール、ベヘン酸コレステロール、ラウリン酸コレステロール、メリシン酸コレステロールなどのコレステロール脂肪酸エステル、ステアリン酸サッカロース、パルミチン酸サッカロース、ベヘン酸サッカロース、ラウリン酸サッカロース、メリシン酸サッカロース、ステアリン酸ラクトース、パルミチン酸ラクトース、ベヘン酸ラクトース、ラウリン酸ラクトース、メリシン酸ラクトースなどの糖類脂肪酸エステル、ベンゾイルアセトン、ジアセトベンゼン、ベンゾフェノン、トリコサノン、ヘプタコサノン、ヘプタトリアコンタノン、ヘントリアコンタノン、ステアロン、ラウロンなどのケトン類、オレイン酸アミド、ラウリル酸アミド、ステアリン酸アミド、リシノール酸アミド、パルミチン酸アミド、テトラヒドロフラン酸アミド、エルカ酸アミド、ミリスチン酸アミド、12-ヒドロキシステアリン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、N-オレイルステアリン酸アミド、N、N-エチレンビスラウリン酸アミド、N、N-エチレンビスステアリン酸アミド、N、N-エチレンビスベヘン酸アミド、N、N-キシリレンビスステアリン酸アミド、N、N-ブチレンビスステアリン酸アミド、N、N-ジオレイルアジピン酸アミド、N、N-ジオレイルセバシン酸アミド、N、N-ジステアリルセバシン酸ナミド、N、N-ジステアリルテレフタル酸アミド、フェナセチン、トルアミド、アセトアミドなどのアミド類、 p -トルエンスルホンアミド、エチルベンゼンスルホンアミド、ブチルベンゼンスルホンアミドなどのスルホンアミド類が挙げられる。

【0039】固体溶媒の相変化温度は60～200℃であり、より好ましくは80～150℃である。加熱して熔融状態の上記固体溶媒に本発明の色素を溶解させて用いても良いし、適当な分散剤や結合剤を併用して分散または溶解させて用いても良い。このようなインクジェット用インクの具体的調整法については、特開平5-186723号、同7-70490号に記載の方法を参照す

ることができる。本発明の色素はインク100重量部に0.2～10重量部好ましくは0.5～5.0重量部含有させることが好ましい。本発明に使用されるインクには本発明の色素以外の他の色素が所望に応じて適宜添加されても良い。本発明のインクには、種々の添加剤が所望に応じて適宜添加されても良い。そのような添加剤としては、粘度調整剤、表面張力調整剤、比抵抗調整剤、被膜調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、褪色防止剤、防黴剤、防錆剤、分散剤、界面活性剤などが挙げられる。

【0040】本発明のインクの粘度は水性インクや油性インクの場合には40cP以下に調整することが好ましい。本発明のインクの表面張力は水性インクや油性インクの場合には20dyne/cm～100dyne/cmに調整することが好ましい。フルカラー画像を形成するために、本発明のマゼンタ色調インクは、シアン色調およびイエロー色調インクと共に用いることができる。また、色調を整えるためにブラック色調インクと共に用いることができる。本発明のインクジェット記録方法においては、用いる記録紙に特に制限はない。しかしながら、画質、画像保存耐久性の点から、コート紙を用いることが望ましい。以下に記録紙の望ましい態様を説明する。本発明のインクジェット記録方法においては、記録紙に媒染剤を含有してもよく、不動化されたポリマー媒染剤を含有する記録紙を用いることが望ましい。ポリマー媒染剤の例としては特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同55-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号、米国特許第2,484,430号、同2,548,564号、同3,148,061号、同3,309,690号、同4,115,124号、同4,124,386号、同4,193,800号、同4,273,853号、同4,282,305号、同4,450,224号等に記載されている。特に、特開平1-161236号、212頁～215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する記録紙を用いることが望ましい。このポリマー媒染剤により優れた画質が得られ、かつ耐光性が改良される。

【0041】本発明のインクジェット記録方法においては、無機顔料を含有する記録紙を用いることができる。無機顔料の種類は特に限定されることはなく、あらゆる無機顔料を使用することができる。例えば、シリカ顔料、アルミナ顔料、二酸化チタン顔料、酸化亜鉛顔料、酸化ジルコニウム顔料、雲母状酸化鉄、鉛白、酸化鉛顔

料、酸化コバルト顔料、ストロンチウムクロメート、モリブデン系顔料、スメクタイト、酸化マグネシウム顔料、酸化カルシウム顔料、炭酸カルシウム顔料、ムライト等を挙げることができ、一種もしくは二種以上のものを用いることができる。本発明のインクジェット記録方法においては、各種親水性バインダーを含有する記録紙を用いることが出来る。親水性バインダーとしては、ゼラチンまたはその誘導体、ポリビニルアルコールまたはその誘導体、ポリアルキレンオキサイドまたはその誘導体、その他の高吸水性ポリマーを始めとするあらゆる化合物を用いることが可能である。その例としては特開平1-161236号公報215頁～222頁に記載されているものを用いることができる。本発明のインクジェット記録方法においては、マット剤を含有する記録紙を用いることが望ましい。マット剤としては、従来公知のものを使用できるが、一例として特開平1-161236号公報263頁～264頁に記載されているものを用いることができる。

【0042】本発明のインクジェット記録方法においては、硬膜剤で硬膜した記録紙を用いることができる。硬膜剤の種類には特別な制限はなく、公知の硬膜剤、例えば特開平1-161236号公報222頁に記載されているものを用いることができる。

【0043】本発明のインクジェット記録方法においては、硬膜剤で硬膜した記録紙を用いることができる。硬膜剤の種類には特別な制限はなく、公知の硬膜剤、例えば特開平1-161236号公報222頁に記載されているものを用いることができる。本発明のインクジェット記録方法において用いる記録媒体の構成層には、塗布助剤、剥離性改良、スベリ性改良、帯電防止などの目的で種々の界面活性剤を使用することができる。界面活性剤の具体例は、特開昭62-173463号、同62-183457号などに記載されている。また、上記目的で、有機フルオロ化合物を含ませてもよい。有機フルオロ化合物の代表例としては、特公昭57-9053号第8～17欄、特開昭61-20994号、同62-135826号などに記載されているフッ素系界面活性剤、またはフッ素油などのオイル状フッ素系化合物もしくは四フッ化エチレン樹脂などの固体状フッ素化合物樹脂などの疎水性フッ素化合物が挙げられる。記録媒体の構成層（バック層を含む）には、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止などの膜物性改良の目的で種々のポリマーラテックスを含有させることができる。具体的には、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号等に記載のポリマーラテックスのいずれも使用できる。特に、ガラス

転移点の低い（40℃以下）ポリマーラテックスを媒染層に用いると、媒染層のひび割れ防止・カール改良を行うことができ、また、ガラス転移点が高いポリマーラテックスをバック層に用いるとカール防止効果が得られる。

【0044】本発明のインクジェット記録方法においては、用いる記録紙の構成層に、退色防止剤を用いてもよい。退色防止剤としては、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、あるいはある種の金属錯体がある。一例として、特開平1-161236号公報225頁～247頁に記載されているものを用いることができる。記録媒体には、蛍光増白剤を用いてもよい。特に記録媒体に蛍光増白剤を内蔵させるか、インクなどに含有させて外部から記録媒体に供給させるのが好ましい。本発明において記録媒体の支持体としては、特に限定されるものではないが、両面をポリオレフィン（例えばポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン等のホモポリマー、これらの任意の組み合わせのコポリマーなど）でラミネートした紙やプラスチック支持体（ただし、ポリオレフィン中に、酸化チタン、酸化亜鉛などの白色顔料、コバルトブルーや群青、酸化ネオジムなどの色味づけ染料を含有させるとが好ましい）も好ましく用いられる。

【0045】本発明のインクジェット記録方法は使用する記録方式には特に制約はなく、連続方式、オンデマンド方式を問わず用いることができる。インクジェットのヘッドの方式にも制限はなく、バブルジェット方式、サーマルジェット方式、あるいは超音波を用いた方式を始めとするあらゆるプリンターに好ましく用いることができる。インクジェットシステムの最近の進歩は著しく、例えば、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式、無色透明のインクを用いる方式など、数多くの新方式が提案、実用化されている。本発明の画像形成方法は、これらいずれの方式にも好ましく用いられるが、特にプリント速度が速く、濃度が低いインクを多量に噴射し、写真に近い画像を形成するプリンターにおいて、改良効果が顕著に発揮される。

【0046】

【実施例】以下、実施例を挙げ、本発明についてさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの態様に制限されるものではない。

実施例1

下記組成からなるインク液Aを作成した。

〔インク液A〕

本発明の色素 D-1	4重量部
ジエチレングリコール	9重量部
テトラエチレングリコールモノブチルエーテル	9重量部

グリセリン
ジエタノールアミン
水

7重量部
1重量部
70重量部

【0047】以上の配合物を30～40℃で加熱しながら1時間攪拌した後、平均孔径0.8μ、直径47mmのマイクロフィルターを用いて加圧濾過して目的とするインクを得た。色素を表1のように代える以外はインクAと同様にしてインク液B～Hを作成した。上記インク液A～Hを用いてインクジェットプリンターPM-700C（セイコーエプソン社製）によって富士写真フイルム製インクジェットペーパー、スーパーフォトグレード（フォト光沢紙）に印写して画像サンプルを得た。

【0048】得られた画像サンプルを用いて色相、光堅牢性を評価した。

（色相）本発明のインク液A～Fから得られた画像は比較例のインク液G、Hから得られた画像よりも鮮明なマ

ゼンタ画像であった。

（光堅牢性）画像サンプルをアトラスC.I.65ウェーザーメーターを用い、キセノン光（8万5千ルクス）を3日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計（X-Rite 310TR）を用いて測定し、画像の光安定性を色素残存率で評価した。照射前の反射濃度は1、1.5、2.0の3点で評価し、いずれの濃度でも色素残存率が80%以上の場合を○、50～80%の場合を△、それ以外の場合を×として評価した。結果を表1に示した。

【0049】

【表1】

表1

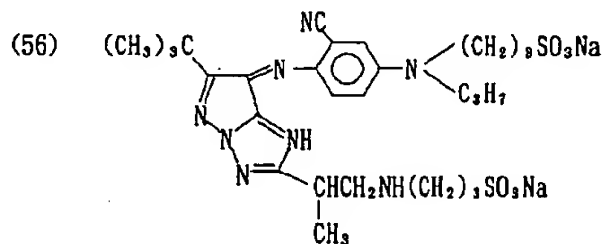
サンプルNo.	色素番号	色調	耐光性
A	D-1（本発明化合物）	○	○
B	D-4（本発明化合物）	○	○
C	D-7（本発明化合物）	○	○
C	D-9（本発明化合物）	○	○
E	D-15（本発明化合物）	○	○
F	D-28（本発明化合物）	○	○
G	56（比較例化合物）	○	△
H	H酸系（比較例化合物）	×	×

【0050】

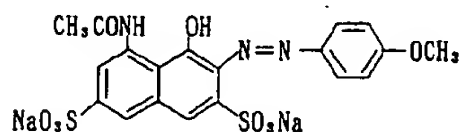
【化17】

比較化合物

特開平3-231975号公報に記載



H酸系化合物



【0051】一方、上記インクA～Hを用いてインクジェットプリンターPM-700C（セイコーエプソン社製）によってセイコーエプソン社製スーパーファイン専用光沢紙（MJA4S3P）に印写して上記と同様に画像サンプルを得た。色相、光堅牢性ともに表1とほぼ同

様な結果であった。但し、相対的には富士写真フイルム製インクジェットペーパー、スーパーフォトグレード（フォト光沢紙）を用いた場合の方が良好な結果が得られた。

【0052】

【発明の効果】本発明のインクジェット用インクは色相、光堅牢性、耐水性等に優れたインクジェット画像を

得るのに適していることがわかる。